

Benzoanellierte Centropolyquinane, 4<sup>1)</sup>

## Sterische Effekte in mehrfach substituierten Triptindanen (9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]Benzenomethano)indeno[1,2-*a*]indenen)

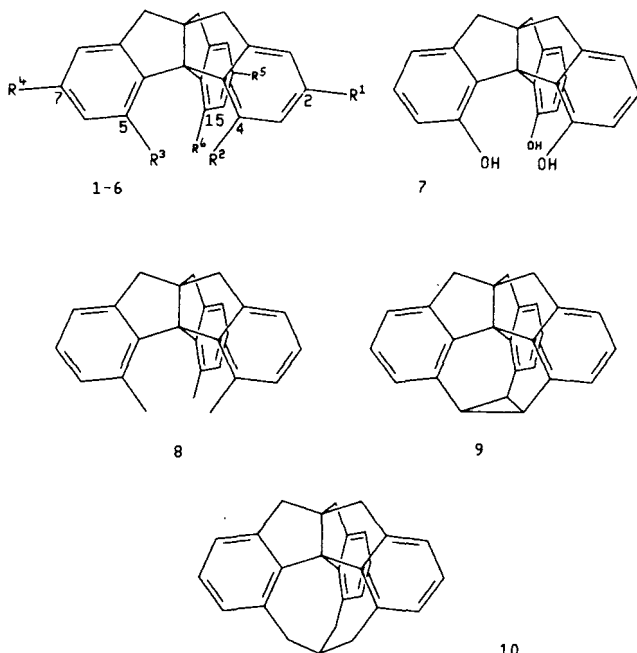
Bernd Paisdor, Hans-Friedrich Grützmacher und Dietmar Kuck \*

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 27. Januar 1988

Die sterischen Wechselwirkungen von drei Substituenten in den *endo*-Positionen 4, 5 und 15 von Triptindan (6) gestatten bei der Cyclodehydratisierung der 1-Indanone 11, 12 und 14 nur den Einbau jeweils einer Methylgruppe in die Molekülhöhlung. Diese Regioselektivität wird durch DNMR-Messungen und Kraftfeld-Rechnungen an den Triptindanen 1–5 auf die erhebliche Kompression in den Rotameren A und A' der Triptindane mit bereits zwei *endo*-Methylgruppen zurückgeführt.

Wie wir kürzlich gezeigt haben<sup>1)</sup>, gelingt die Synthese mehrfach substituierter Triptindane 1–5 mit drei Substituenten in der Molekülhöhlung leicht durch sauer katalysierte Cyclodehydratisierung entsprechend substituierter



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
1	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
2	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	Me
3	OMe	OMe	OMe	OMe	Me	Me
4	OMe	OMe	Me	Me	Me	Me
5	Me	Me	Me	Me	Me	Me
6	H	H	H	H	H	H

### Benzoannellated Centropolyquinanes, 4<sup>1)</sup>. – Steric Effects in Multiply Substituted Triptindans (9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]Benzenomethano)indeno[1,2-*a*]indenes)

Upon cyclodehydration of 1-indanones 11, 12, and 14, the steric interactions of three substituents in the *endo* positions 4, 5, and 15 of triptindan (6) allow only one methyl group to be introduced into the molecular cavity. In accordance with DNMR measurements and molecular mechanical calculations of triptindans 1–5, this regioselectivity is caused by the considerably increased compression due to a second *endo*-methyl group in the triptindan rotamers A and A'.

2,2-Dibenzyl-1-indanone. Durch anschließende selektive Entfernung der *exo*-Substituenten aus 1 läßt sich das *endo*-Trihydroxytriptindan 7 darstellen. Ermutigt durch diese Ergebnisse haben wir nun untersucht, ob sich diese Synthesestrategie auch zur Darstellung des *endo*-Trimethyltriptindans 8 eignet, das eine wichtige Zwischenstufe auf dem Wege zu den interessanten Polycyclen 9 und 10 sein könnte.

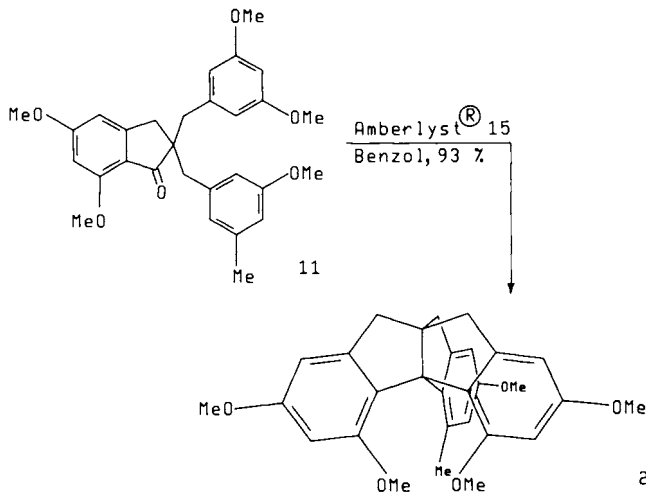
In dieser Arbeit wird jedoch gezeigt, daß sterische Wechselwirkungen in der Molekülhöhlung den *selektiven* Einbau von drei *endo*-Methylgruppen unterdrücken. Durch dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometrie (DNMR) und mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen (MMPMI)<sup>2)</sup> werden die Wechselwirkungen zwischen den *endo*-Substituenten bei den Triptindanen 1–5 näher untersucht.

### Regioselektive Cyclisierungen

Bei der Cyclisierung des Indanons 11 mit einem 3-Methoxy-5-methylbenzyl-Substituenten erhält man mit hoher Regioselektivität das *endo*-Methyltriptindan 2 (Schema 1)<sup>1)</sup>. Dieser Befund ist sehr überraschend, da die Methylgruppe im Vergleich zur Methoxygruppe größeren Raumbedarf aufweist<sup>3)</sup>.

Um zu prüfen, ob sich dieser Effekt auch zur Synthese *endo*-trimethylsubstituierter Triptindane anwenden läßt, wurden zwei weitere Indanone mit unsymmetrisch substituierten Benzylgruppen dargestellt und cyclodehydratisiert. Die Dehydratisierung des 7-Methylindanons 12 liefert in hoher Gesamtausbeute ein Gemisch dreier isomerer Cyclisierungsprodukte, aus dem das Triptindan 13 mit 67proz. Ausbeute isoliert werden kann (Schema 2). Laut HPLC des Rohproduktes entsteht 13 zu 92% gegenüber den anderen möglichen Isomeren, so daß in diesem Falle sehr bevorzugt

Schema 1



die Methoxygruppen in die *endo*-Positionen eingebaut werden. Ein ähnliches Ergebnis erhält man bei der Umsetzung des Indanons **14** unter den gleichen Reaktionsbedingungen. Wie die HPLC-Analyse ergibt, entstehen hier die beiden möglichen Isomeren **15** und **16** im Verhältnis 92:8 und können durch MPLC in Ausbeuten von 75 bzw. 7% isoliert werden (Schema 2). In Analogie zu **2**<sup>1)</sup> lassen sich die neuen Triptindane **13**, **15** und **16** anhand ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Spektren eindeutig identifizieren.

Diese Ergebnisse zeigen, daß der bei der Cyclisierung von **11** beobachtete bevorzugte Einbau eines Methylsubstituen-

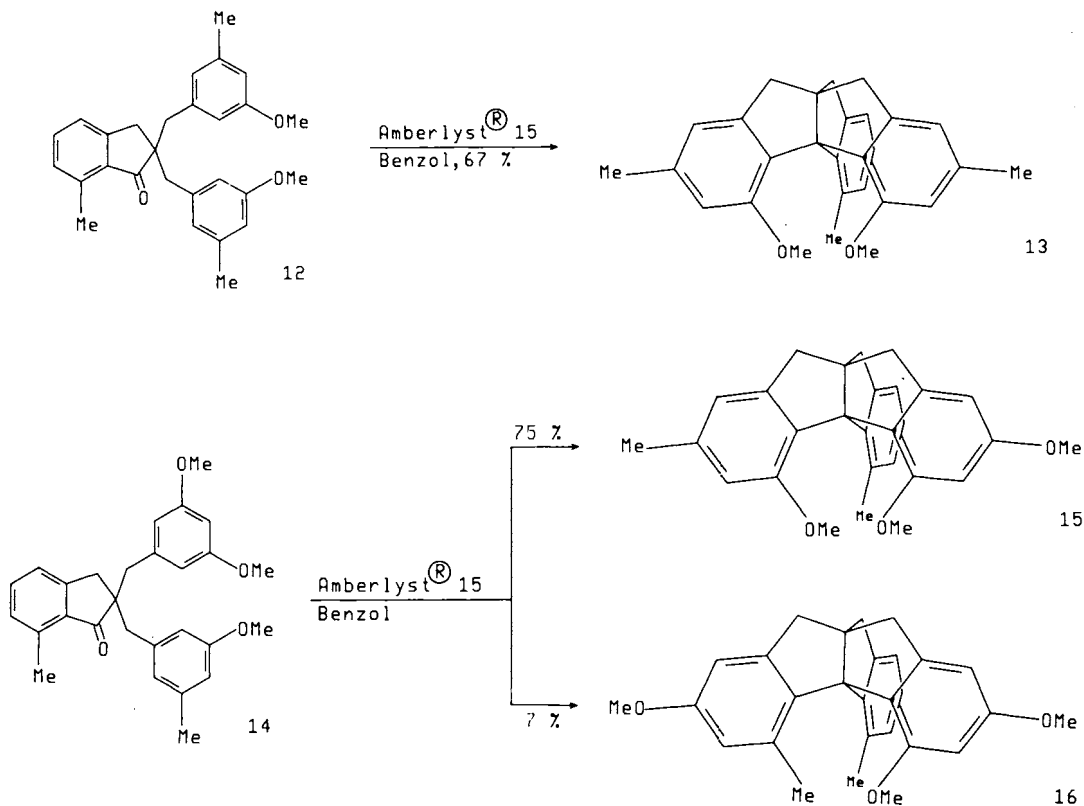
ten bei der Cyclisierung der Dibenzylindanone **12** und **14** nicht mehr auftritt. Damit ist die Synthese des *endo*-Trimethyltriptindans **8** auf diesem Wege nicht möglich. Offensichtlich erhöht die Anwesenheit einer zweiten Methylgruppe in der Molekülhöhle die Spannung des Triptindan-Gerüsts erheblich. Wir haben daher den Einfluß der *endo*-Substitution auf die molekulare Torsion durch dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometrie (DNMR) und Kraftfeldrechnungen (MMPMI)<sup>2)</sup> bei den Triptindanen **1–5** untersucht.

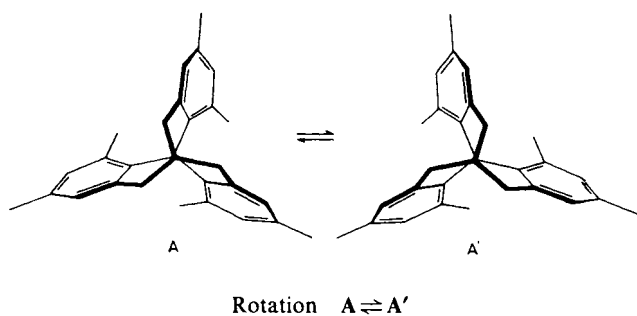
### DNMR-Messungen und Kraftfeldrechnungen

Die Torsion um die Propellanachse C4b–C9a zeigt sich in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Hexamethoxy- bzw. Hexamethyltriptindane **1** und **5** anhand der temperaturabhängigen AB-Aufspaltung ihrer Methylen-Resonanzsignale. Die Symmetrie der rotameren Grundzustände dieser Triptindane (A, A') wird durch die Torsion von C<sub>30</sub> auf C<sub>3</sub>, bei den weniger symmetrisch substituierten Derivaten **2**, **3** und **4** von C<sub>s</sub> auf C<sub>1</sub> erniedrigt. Daher findet man bei den letzteren drei überlagerte AB-Systeme und jeweils zwei deutlich verschiedene Resonanzen für die *endo*-Methoxy- bzw. *endo*-Methylgruppen. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen bei **1** und **5** trotz der molekularen Torsion erwartungsgemäß die dreifache Entartung der Indan-Gruppierungen; hingegen findet man z. B. jeweils drei Methylenresonanzen bei den Verbindungen **3** und **4**.

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter der Rotation A ⇌ A' wurde die Temperaturabhängigkeit der Signale für

Schema 2





die Methylenprotonen von **1** und **5** und für die Methoxy- bzw. Methylprotonen von **2**, **3** und **4** im Bereich zwischen 233 und 293 K gemessen. In Abb. 1 sind ausgewählte Teilspektren dieser Triptindane wiedergegeben.

Die in Temperaturintervallen von 5–10 K gemessenen Spektren wurden mit Hilfe des Programmes DNMR 3H<sup>4)</sup> simuliert. In Tab. 1 sind die ermittelten Koaleszenztemperaturen und Aktivierungsparameter zusammengefaßt.

Überraschenderweise sind die Freien Standard-Aktivierungsenthalpien fast unabhängig vom Substitutionsmuster;

nur das Hexamethoxytriptindan **1** unterscheidet sich mit  $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 61 \text{ kJmol}^{-1}$  geringfügig von den anderen Verbindungen mit  $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 64\text{--}66 \text{ kJmol}^{-1}$ . Dagegen sind die Aktivierungsenthalpien recht unterschiedlich: Die Triptin-

Tab. 1. Ergebnisse der DNMR-Untersuchungen

Verbindung	$T_c$ [K]	$\Delta G_c^{\ddagger a)}$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_{298}^{\ddagger b)}$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^{\ddagger}$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^{\ddagger}$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
1	285	59 ± 3	61 ± 1	11.5 ± 1.0	-168 ± 5
2	313	66 ± 3	64 ± 1	9.0 ± 0.5	-180 ± 4
3	318	67 ± 3	64 ± 1	11.5 ± 0.5	-175 ± 4
4	356	77 ± 4	65 ± 1	3.0 ± 0.5	-205 ± 8
5	353	74 ± 4	66 ± 1	20.0 ± 1.0	-150 ± 10

a) Näherungslösung nach Oki und Kurland<sup>6)</sup>. — b) Lösung nach der Eyring-Theorie<sup>6b,7)</sup>.

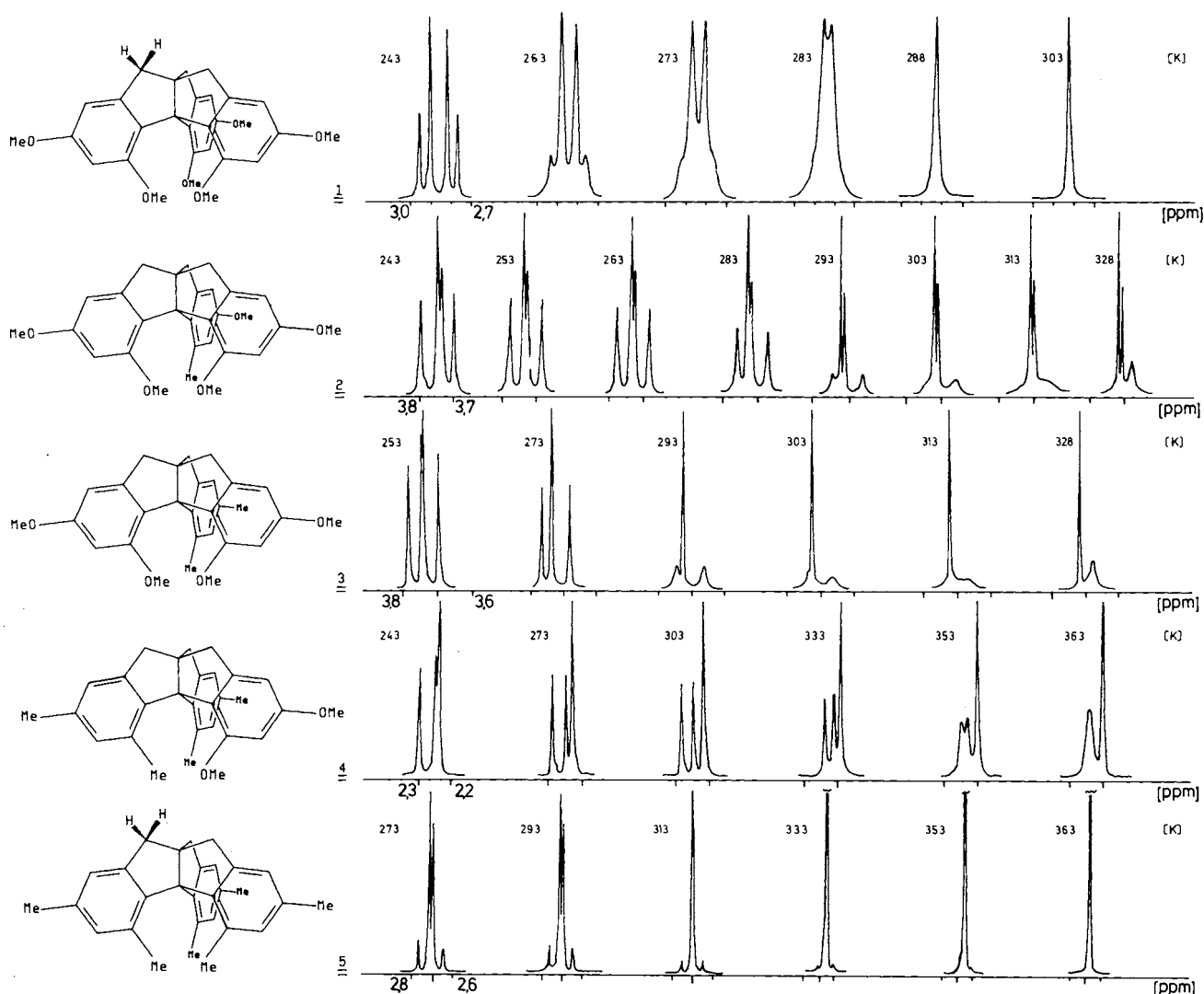
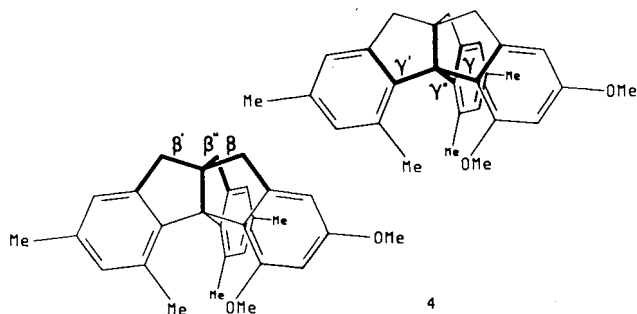


Abb. 1. DNMR-Teilspektren der Triptindane **1–5**

dane mit mindestens zwei *endo*-ständigen Methoxygruppen, **1**, **2** und **3**, zeigen  $\Delta H^\ddagger$ -Werte um  $10 \text{ kJmol}^{-1}$ , während bei der Hexamethyl-Verbindung **5** der doppelte Wert gefunden wird. Dies ist mit der größeren Raumerfüllung der Methylgruppe im Vergleich zur Methoxygruppe zu erklären; allerdings manifestiert sich diese *nur* bei der Torsion des dreifach *endo*-methylsubstituierten Triptindans **5**. Offenbar ist hier die Kompression im (näherungsweise)  $C_{3v}$ -symmetrischen Übergangszustand besonders hoch. Um so auffälliger ist jedoch die geringere Aktivierungsenthalpie von **4** ( $\Delta H^\ddagger = 3.0 \text{ kJmol}^{-1}$ ), bei dem immerhin zwei Methyl-Substituenten in die Molekülhöhlung hineinragen. Gerade diese Situation erweist sich bei der im vorigen Abschnitt beschriebenen regioselektiven Cyclodehydratisierung der Indanone **12** und **14** als sehr ungünstig, während das Pentamethoxy-Triptindan **2** trotz seines größeren  $\Delta H^\ddagger$ -Wertes mit hoher Regioselektivität entsteht. Die besonders geringe „Torsionsenergie“ von **4** läßt sich jedoch in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Cyclisierungsreaktionen auf einen Grundzustandseffekt zurückführen: Die beiden *endo*-ständigen Methylgruppen und die eine *endo*-Methoxygruppe verursachen bereits in den beiden rotameren Grundzuständen von **4** eine erheblich größere Spannung als nur eine *endo*-Methylgruppe und zwei *endo*-Methoxygruppen, wie z. B. in **2** und **3**. Nur beim Hexamethyltriptindan **5** nimmt die abstoßende Wechselwirkung zwischen den drei *endo*-ständigen Methylgruppen auch im Übergangszustand sehr stark zu.

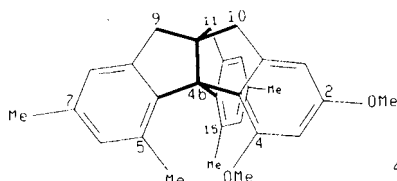
Auch die gemessenen Aktivierungsentropien  $\Delta S^\ddagger$  stehen im Einklang mit der Vorstellung, daß der sterischen Absto-

ßung zwischen den beiden *endo*-Methylgruppen in **4** eine besondere Bedeutung zukommt. Nur bei diesem Derivat führt sie zu größeren, unsymmetrischen Verzerrungen des [3.3.3]Propellan-Gerüsts, so daß die Entropiedifferenz zwischen Grund- und Übergangszustand – im Gegensatz zu den hochsymmetrisch substituierten Verbindungen **1** und **5** – besonders negativ wird ( $\Delta S^\ddagger = -205 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).



Tab. 3. Berechnete Diederwinkel  $\beta$ - $\gamma''$  der Triptindane **1**-**6**

Verbindung	Diederwinkel [°]			Diederwinkel [°]		
	$\beta$	$\beta'$	$\beta''$	$\gamma$	$\gamma'$	$\gamma''$
6	13.7	13.6	13.6	10.9	11.0	11.0
1	14.5	11.8	13.7	16.9	18.0	17.5
2	14.6	10.8	12.1	18.7	21.8	20.9
3	14.8	10.8	11.3	18.6	21.8	20.9
4	14.6	7.1	12.9	20.8	25.2	21.7
5	11.2	12.4	11.2	24.7	24.2	24.9



Tab. 2. Diederwinkel an der Propellanachse sowie Spannungsenergien der Triptindane **1**-**6**

Verbindung	Diederwinkel <sup>a)</sup> [°] $\alpha, \alpha', \alpha''$	Spannungsenergien <sup>b)</sup> [ $\text{kJmol}^{-1}$ ]		
		$E_{\text{str}}^0$	$E'_{\text{str}}$	$\Delta E_{\text{str}}$
6	$18.9 \pm 0.1$	180	-	-
1	$25.2 \pm 0.4$	296	301	-5
2	$27.7 \pm 0.3$	290	282	8
3	$27.5 \pm 0.3$	266	258	8
4	$29.1 \pm 0.2$	234	214	20
5	$31.3 \pm 0.1$	197	171	26

<sup>a)</sup>  $\alpha = \text{C10}-\text{C9a}-\text{C4b}-\text{C4a}$ ,  $\alpha' = \text{C9}-\text{C9a}-\text{C4b}-\text{C4c}$ ,  $\alpha'' = \text{C11}-\text{C9a}-\text{C4b}-\text{C15a}$ . – <sup>b)</sup>  $E_{\text{str}} = E_{\text{str}}^0 + k \cdot I_{\text{exo-Me}} + l \cdot I_{\text{endo-Me}} + m \cdot I_{\text{exo-OMe}} + n \cdot I_{\text{endo-OMe}}$ .  $I$  sind die Inkremente für die Methyl- und/oder Methoxysubstitution am Grundkörper **6** (Spannungsenergie  $E_{\text{str}}^0$ );  $\Delta E_{\text{str}} = E_{\text{str}} - E'_{\text{str}}$ .

Die aus den Kraftfeldrechnungen mit dem Programm MMPMI<sup>2)</sup> ermittelten Strukturdaten und Spannungsenergien stützen diese Erklärung.

Bereits der Grundkörper Triptindan (**6**) weicht der eclipsed-Konformation um etwa  $19^\circ$  aus (Tab. 2). Dieser berechnete Wert ist dem bei Tetrabenzof[5.5.5]fenestran (Fenestrandan)<sup>5)</sup> röntgenographisch bestimmten Diederwinkel von  $20.6^\circ$  sehr ähnlich. Drei *endo*-Methoxygruppen erhöhen den Torsionswinkel auf  $25^\circ$ , und der schrittweise Austausch gegen *endo*-Methylgruppen steigert sie um jeweils rund  $2^\circ$  bis auf  $31^\circ$  im Hexamethyltriptindan **5**. Bemerkenswert ist, daß die drei Torsionswinkel  $\alpha$ ,  $\alpha'$  und  $\alpha''$  auch bei den gemischtsubstituierten Triptindanen gleich groß berechnet werden. Erwartungsgemäß nimmt die berechnete Spannungsenergie  $E_{\text{str}}$  des Grundkörpers **6** durch die *endo*-Substitution erheblich zu (Tab. 2). Allerdings wird dies nicht hauptsächlich durch die Torsion um die Propellanachse hervorgerufen, weil die entsprechende Substitution auch bei Indan die Spannungsenergie verändert. Die Berechnung für Indan und seine Derivate ergibt Inkremente, die für **1**-**5** zu den Spannungsenergien  $E'_{\text{str}}$  führen. Die Differenzen  $\Delta E_{\text{str}} = E_{\text{str}} - E'_{\text{str}}$  drücken die durch die dreifache *endo*-Substitu-

tion hervorgerufenen Zusatzspannungen aus. Letztere nehmen entsprechend der Anzahl der *endo*-Methylgruppen in übersichtlicher Weise zu.

Analysiert man die errechneten Strukturen von **1–5** genauer, so zeigt sich, daß die Zusatzspannungen nicht nur auf die Torsion der Propellanachse zurückzuführen sind. Dies wird wiederum beim Triptindan **4** deutlich, also beim Übergang von der einfachen zur doppelten *endo*-Methyl-Substitution (Tab. 3). Während die drei Diederwinkel  $\beta$ ,  $\beta'$  und  $\beta''$  sowie auch  $\gamma$ ,  $\gamma'$  und  $\gamma''$  bei allen anderen Triptindanen auf  $\pm 1.6^\circ$  gleich errechnet werden, weichen bei **4** die Winkel  $\beta'$  und  $\gamma'$  auffällig stark ab. Die hiermit verbundene Verzerrung betrifft in den beiden rotameren Grundzuständen A und A' jeweils nur diejenige der beiden Dimethylindan-Einheiten, die von der anderen quer zu ihrer (mittleren) Ringebene bedrängt wird.

In Gegenwart von drei Methylgruppen in der Moleküelhöhlung von **5** wird der bei **4** so auffällige Effekt wegen der  $C_3$ -Symmetrie der Rotameren A und A' wieder verdeckt. Er bietet jedoch eine Erklärung für die bei **4** besonders niedrige Torsionsenergie  $\Delta H^\ddagger$  und die hohe Torsionsentropie  $\Delta S^\ddagger$  (Tab. 1). Bereits zwei *endo*-ständige Methylgruppen bewirken neben der Torsion eine beträchtliche Verzerrung des Triptindan-Gerüsts und damit eine Enthalpie- und Entropiezunahme des Grundzustandes. Diese Schlußfolgerung steht in bemerkenswertem Einklang mit dem regioselektiven Verlauf der Cyclodehydratisierungen bei den Dibenzylindanonon **11**, **12** und **14** (Schemata 1 und 2), die stets zugunsten der *endo*-Monomethyltriptindane abläuft.

Allerdings bleibt festzuhalten, daß trotz der sterischen Kompression in der Moleküelhöhlung des Triptindans auch der Einbau von drei *endo*-Methylgruppen gelungen ist<sup>1)</sup>.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Günther, Universität-GH Siegen, und Herrn Dr. U. Neuert, Universität Bielefeld, für die Unterstützung bei den Kraftfeld- bzw. den DNMR-Rechnungen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Diese Arbeit wurde aus dem Forschungsprojekt OZ 2175 der Universität Bielefeld gefördert.

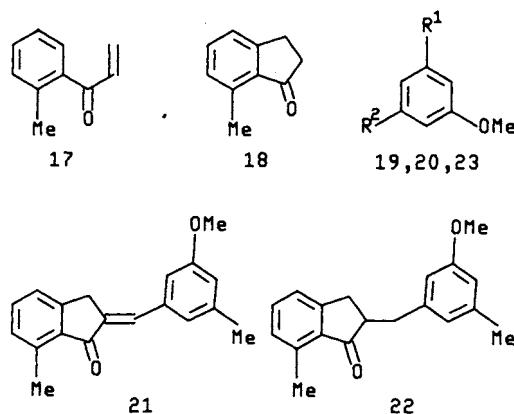
## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 377. – Massenspektren (70 eV, EI): Finnigan MAT 311 A. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker AM 300, Varian EM 360 A; CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int</sub>, sofern nicht anders angegeben. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker AM 300, J-moduliertes Spinecho-Experiment; CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int</sub>, sofern nicht anders angegeben. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Büchi 512. – Elementaranalysen: Zentrale Analytik der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Perkin-Elmer 240. – MPLC: Kieselgel 60,  $\leq 63 \mu\text{m}$  (Merck) mit BESTA E 100 und BESTA UV 1. – HPLC: Analytische Säule mit Lichrosorb Si 100,  $5 \mu\text{m}$  (Knauer), Heptan/Essigester (110:1), Durchflußgeschwindigkeit 1.80 ml/min mit LDC Milton-Roy Constametric III, Chromatography Accessory Module und LDC Milton-Roy Spectromonitor III (254 nm). – Dünnschichtchromatographie: Kieselgel 60 auf Al-Folie (Merck 60 F 254). – Rechnungen: NCR C 3279 mit 640 kB RAM und Coprozessor 80287.

Mit Hilfe des Programms DNMR 3H<sup>9)</sup> wurden die <sup>1</sup>H-NMR Teilspektren (Abb. 1) der Triptindane **1–5** bei verschiedenen Austauschraten  $k$  (Hz) simuliert. Bei den AB-Spinsystemen von **1** und **5** wurden aus den Simulationen die Frequenzdifferenzen der inneren

oder äußeren Linien, bei den Spektren von **2**, **3** und **4** einfach die Frequenzdifferenzen der beiden Singulett-Signale der *endo*-Methoxy- bzw. der *endo*-Methylgruppen bestimmt. Aus dem Graphen  $\Delta\nu = f(\ln k)$  werden die  $k$ -Werte für die gemessenen DNMR-Spektren und anschließend  $\Delta H^\ddagger$  sowie  $\Delta S^\ddagger$  gemäß der Eyring-Theorie ermittelt<sup>6b)</sup>.

2,3-Dihydro-7-methyl-1H-inden-1-on (**18**) wurde durch säurekatalysierte Cyclisierung von 1-(2-Methylphenyl)-3-propen-1-on (**17**) nach Thorsett und Stermitz<sup>8)</sup> dargestellt. In Abwandlung dieser Darstellungsmethode wurde Vinylmagnesiumchlorid anstelle des Bromids verwendet. 3-Methoxy-5-methylbenzaldehyd (**20**) wurde durch Sommelet-Reaktion aus 3-Methoxy-5-methylbenzylbromid (**19**), analog zu der von Shacklett und Smith<sup>9)</sup> beschriebenen Methode, erhalten.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>19</b>	CH <sub>2</sub> Br	Me
<b>20</b>	CHO	Me
<b>23</b>	CH <sub>2</sub> Br	OMe

3-Methoxy-5-methylbenzaldehyd (**20**): 21.5 g (100 mmol) 3-Methoxy-5-methylbenzylbromid (**19**) werden zusammen mit 15.3 g (110 mmol) Urotropin und 15 ml einer wäßrigen, 37proz. Formaldehydlösung in 100 ml einer 60proz. Ethanol/Wasser-Mischung 12 h zum Sieden erhitzt. Durch Wasserdampfdestillation wird zunächst die Hauptmenge des Ethanols entfernt und nach Zugabe von 10 ml Wasser bis zum Ende fortgesetzt. Anschließend wird die Wasser/Aldehyd-Suspension mit Ether extrahiert. Die etherische Phase wird nacheinander mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verd. NaOH und Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird im Kugelrohr bei 95°C/15 Pa (0.15 mbar) destilliert. Man erhält 11.3 g (75%) einer farblosen Flüssigkeit,  $n_D^{20} = 1.5475$ . – IR (Film): 2740 cm<sup>-1</sup> (C–H), 1695 (C=O), 1600 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz):  $\delta = 9.87$  (s; 1 H, CHO), 7.30–6.80 (m; 3 H, Aromaten-H), 3.82 (s; 3 H, 3-OCH<sub>3</sub>), 2.39 (s; 3 H, 5-CH<sub>3</sub>). – MS:  $m/z$  (%) = 150 (100, M<sup>+</sup>), 149 (74), 121 (37), 91 (26), 78 (10), 77 (20), 51 (10), 39 (11).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 72.04 H 6.77

Darstellung der Dibenzylidindanonone: Die Synthese der hier neu vorgestellten dibenzylierten Indanone erfolgt analog zu der von uns bereits beschriebenen Methode zur Darstellung symmetrisch substituierter Derivate<sup>1)</sup>. Durch Aldolkondensation von 2,3-Dihydro-7-methyl-1H-inden-1-on (**18**) mit 3-Methoxy-5-methylbenzaldehyd (**20**) in 20proz. methanolischer Natronlauge erhält man in hoher Ausbeute 2,3-Dihydro-2-(3-methoxy-5-methylbenzyliden)-7-methyl-1H-inden-1-on (**21**), welches durch katalytische Hydrierung

mit Pd/C (10proz.) in Ethanol zu 2,3-Dihydro-2-(3-methoxy-5-methylbenzyl)-7-methyl-1*H*-inden-1-on (**22**) umgesetzt wird. Die anschließende Alkylierung mit 3-Methoxy-5-methylbenzylbromid (**19**) bzw. 3,5-Dimethoxybenzylbromid (**23**) und NaH als Base führt zu 2,3-Dihydro-2,2-bis(3-methoxy-5-methylbenzyl)-7-methyl-1*H*-inden-1-on (**12**) bzw. zu 2-(3,5-Dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-2-(3-methoxy-5-methylbenzyl)-7-methyl-1*H*-inden-1-on (**14**).

**2,3-Dihydro-2-(3-methoxy-5-methylbenzyliden)-7-methyl-1*H*-inden-1-on (21)**: Aus 5.85 g (40.0 mmol) **18** und 6.01 g (40.0 mmol) **20** werden 10.6 g (95%) **21** erhalten; farblose Kristalle, Schmp. 138°C (aus CHCl<sub>3</sub>), *R*<sub>f</sub> 0.45 (CHCl<sub>3</sub>/Petrolether 2:1). — IR (KBr): 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1640, 1605 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): δ = 7.60–6.60 (m; 7H, Aromaten-H, α-H), 3.92 (s; 2H, 3-H), 3.83 (s; 3H, 3'-OCH<sub>3</sub>), 2.73 (s; 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.38 (s; 3H, 5'-CH<sub>3</sub>). — MS: *m/z* (%) = 278 (82, M<sup>+</sup>), 279 (18), 277 (43), 264 (19), 263 (100), 247 (27), 235 (19), 192 (10), 191 (12).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (278.4) Ber. C 81.99 H 6.52 Gef. C 81.79 H 6.56

**2,3-Dihydro-2-(3-methoxy-5-methylbenzyl)-7-methyl-1*H*-inden-1-on (22)**: Aus 6.70 g (25.0 mmol) **21** erhält man in 800 ml Ethanol mit 670 mg 10proz. Pd/C 6.68 g (96%) **22**; nicht kristallisierbares Öl, Sdp. 160°C/15 Pa (0.15 mbar), *R*<sub>f</sub> 0.65 (Petrolether/Essigester 5:1). — IR (Film): 2970 cm<sup>-1</sup> (C-H), 2935 (C-H), 1710 (C=O), 1598 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): δ = 6.98 (br. s; 3H, 4-,5-,6-H), 6.56 (br. s; 3H, 2',4',6'-H), 3.77 (s; 3H, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.10–2.20 (m; 5H, 3-,2-,α-H), 2.64 (s; 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.31 (s; 3H, 5'-OCH<sub>3</sub>). — MS: *m/z* (%) = 280 (39, M<sup>+</sup>), 145 (74), 136 (100), 135 (18), 121 (11), 115 (13), 91 (20), 77 (11).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (280.4) Ber. C 81.40 H 7.19 Gef. C 81.23 H 7.09

**2,3-Dihydro-2,2-bis(3-methoxy-5-methylbenzyl)-7-methyl-1*H*-inden-1-on (12)**: Aus 7.00 g (25.0 mmol) **22** und 6.00 g (27.0 mmol) **19** erhält man mit 800 mg 80proz. NaH/Paraffin 7.55 g (73%) **12**; nach Reinigung durch MPLC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether 1:1) farbloses Öl, *R*<sub>f</sub> 0.60 (Petrolether/Essigester 5:1). — IR (Film): 2942 cm<sup>-1</sup> (C-H), 2875 (C-H), 1692 (C=O), 1608 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): δ = 6.82 (br. s; 3H, 4-,5-,6-H), 6.75–6.20 (m; 6H, Aromaten-H), 3.74 (s; 6H, 3', 3''-OCH<sub>3</sub>), AB (δ<sub>A</sub> = 2.76, δ<sub>B</sub> = 2.41, *J* = -14.6 Hz; 4H, α-H, α'-H), 2.69 (s; 2H, 3-H), 2.28 (s; 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.16 (s; 6H, 5', 5''-CH<sub>3</sub>). — MS: *m/z* (%) = 414 (26, M<sup>+</sup>), 280 (21), 279 (100), 157 (48), 136 (60), 135 (37).

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> (414.5) Ber. C 81.13 H 7.29 Gef. C 81.04 H 7.18

**2-(3,5-Dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-2-(3-methoxy-5-methylbenzyl)-7-methyl-1*H*-inden-1-on (14)**: Aus 7.00 g (25.0 mmol) **22** und 6.24 g (27.0 mmol) **23** erhält man 8.92 g (83%) **14**; nach Reinigung durch MPLC (Petrolether/CHCl<sub>3</sub> 4:1) nicht kristallisierendes, farbloses Öl, *R*<sub>f</sub> 0.75 (CHCl<sub>3</sub>), 0.15 (Petrolether/CHCl<sub>3</sub> 4:1). — IR (Film): 3005 cm<sup>-1</sup> (C-H), 2855 (C-H), 1705, 1700, 1695 (C=O), 1598 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): δ = 7.30–6.75 (m; 3H, 4-,5-,6-H), 6.41 (br. s; 3H, Aromaten-H), 6.22 (br. s; 3H, Aromaten-H), 3.67 (s; 6H, 3',5'-OCH<sub>3</sub>), 3.65 (s; 3H, 3''-OCH<sub>3</sub>), 2.98 (s; 2H, 3-H), 3.30–2.60 (m; 4H, α-H, α'-H), 2.58 (s; 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.17 (s; 3H, 5''-CH<sub>3</sub>). — MS: *m/z* (%) = 430 (19, M<sup>+</sup>), 295 (23), 279 (25), 157 (40), 152 (100), 136 (12), 135 (12).

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (430.5) Ber. C 78.11 H 7.02 Gef. C 78.24 H 7.09

**Darstellung der Triptindane 13, 15 und 16**: Diese Verbindungen werden in Analogie zu den bereits bekannten Triptindanen **1–5** durch sauer katalysierte Cyclisierung mit dem Ionenaustauscher Amberlyst<sup>®</sup> 15 (A-15) in Benzol dargestellt. Dabei entstehen teilweise Produktgemische, die mit Hilfe der HPLC analytisch und mit der MPLC auch präparativ getrennt bzw. gereinigt werden können.

**4,5-Dimethoxy-2,7,15-trimethyl-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indenof[1,2-*a*]inden (13)**: Aus 2.07 g (5.00 mmol) **12** erhält

man nach 12 h Reaktion 1.56 g (78%) **13**. Aus der HPLC-Analyse ist zu erkennen, daß ein Gemisch aus drei Hauptbestandteilen entsteht. Kapazitätsfaktor *k'* (**13**) = 1.45; die beiden anderen Produkte zeigen *k'* = 1.75 bzw. 1.88; Auflösung *R*<sub>s</sub> (**13**) = 0.92, Selektivität α(**13**) = 1.21. Gemischzusammensetzung: 87% **13**, 5% und 3% Isomere sowie 5% sonstige Verunreinigungen. Nach MPLC (Petrolether/CH<sub>3</sub>CN 99:1, mit CCl<sub>4</sub> als Lösungsvermittler) erhält man 1.33 g (67%) **13**. Die beiden anderen Hauptbestandteile wurden nicht isoliert und identifiziert. Farblose Kristalle aus Methanol/Petrolether, Schmp. 230°C; *R*<sub>f</sub> 0.85 (CHCl<sub>3</sub>). — IR (KBr): 2995 cm<sup>-1</sup>, 2950, 2855 (C-H), 1635, 1595 (C=C), 1330 (C-O). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): δ = 7.02–6.88 (AB<sub>2</sub>, nur 6 Linien aufgelöst; 3H, 12-,13-,14-H), 6.568 (br. s; 2H, 3-,6-H), 6.470 [s; 1H, 1-H (8-H)], 6.445 [s; 1H, 8-H (1-H)], 3.799 [s; 3H, 4-OCH<sub>3</sub> (5-OCH<sub>3</sub>)], 3.736 [s; 3H, 5-OCH<sub>3</sub> (4-OCH<sub>3</sub>)], 2.92–2.68 (m, 3 überlagerte AB-Systeme; 6H, 9-,10-,11-H), 2.418 (s; 3H, 15-CH<sub>3</sub>), 2.256 (s; 6H, 2-,7-CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 157.70, 157.10, 146.22, 145.55, 144.08, 142.62, 138.22, 138.13, 137.80 (quart. C), 129.13 (tert. C), 128.28, 128.04 (quart. C), 126.42, 122.08, 118.31, 117.93, 110.31 (tert. C), 74.08, 68.86 (quart. C), 54.81 (prim. C), 40.17, 39.98 (sek. C), 21.51 (prim. C), 18.86 (prim. C). — MS: *m/z* (%) = 396 (37, M<sup>+</sup>), 397 (11), 291 (17), 262 (22), 261 (100), 135 (12).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (396.5) Ber. C 84.81 H 7.12 Gef. C 84.68 H 7.07

**2,4,5-Trimethoxy-7,15-dimethyl-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indenof[1,2-*a*]inden (15) und 2,4,7-Trimethoxy-5,15-dimethyl-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indenof[1,2-*a*]inden (16)**: Aus 2.15 g (5.00 mmol) **14** erhält man nach 12 h Reaktion 1.75 g (85%) eines Gemisches aus **15** und **16**. Aus der HPLC-Analyse ist zu entnehmen, daß neben geringfügigen Verunreinigungen lediglich zwei Produkte entstehen, die als **15** und **16** identifiziert wurden. *k'*(**15**) = 1.74, *k'*(**16**) = 1.99; *R*<sub>s</sub> = 0.93; α = 1.15. Gemischzusammensetzung: 89% **15**, 8% **16**, 3% sonstige Verunreinigungen. Durch MPLC (Petrolether/CHCl<sub>3</sub>) können 1.54 g (75%) **15** und 140 mg (7%) **16** rein erhalten werden; farblose Kristalle aus Methanol/Petrolether, Schmp. (**15**) 204–205°C, Schmp. (**16**) 124–126°C; *R*<sub>f</sub>(**15**) 0.50, *R*<sub>f</sub>(**16**) 0.42 (CHCl<sub>3</sub>).

**Charakteristische Daten von 15**: IR (KBr): 2945 cm<sup>-1</sup>, 2840 (C-H), 1595 (C=C), 1340, 1325 (C-O). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): δ = 7.00–6.90 (AB<sub>2</sub>, nur 6 Linien aufgelöst; 3H, 12-,13-,14-H), 6.578 (s; 1H, 6-H), 6.466 (br. s; 1H, 8-H), 6.309/6.292 (s/s; 1H, 3-H), 6.246/6.225 (s/s; 1H, 1-H) (Aufspaltung durch Rotameren-Gleichgewicht), 3.730 (s; 6H, 4-,5-OCH<sub>3</sub>), 3.673 (s; 3H, 2-OCH<sub>3</sub>), 2.90–2.75 (m, 3 überlagerte AB-Systeme; 6H, 9-,10-,11-H), 2.414 (s; 3H, 15-CH<sub>3</sub>), 2.262 (s; 3H, 7-CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 160.35, 157.89, 157.66, 157.07, 146.11, 145.51, 143.98, 138.15, 137.83, 128.96 (quart. C), 126.43 (tert. C), 124.43 (quart. C), 122.08, 118.32, 117.95, 110.34, 100.98, 97.15 (tert. C), 73.78, 68.91 (quart. C), 55.26, 54.82 (prim. C), 40.61, 40.36, 40.21 (sek. C), 21.51, 18.84 (prim. C). — MS: *m/z* (%) = 412 (96, M<sup>+</sup>), 413 (29), 307 (19), 277 (31), 262 (22), 261 (100).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> (412.5) Ber. C 81.52 H 6.84 Gef. C 81.49 H 6.92

**Charakteristische Daten von 16**: IR (KBr): 2940 cm<sup>-1</sup>, 2840 (C-H), 1610, 1595 (C=C), 1335 (C-O). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): δ = 7.03–6.88 (AB<sub>2</sub>, nur 6 Linien aufgelöst; 3H, 12-,13-,14-H), 6.535 (br. s; 1H, 6-H), 6.460 (br. s; 1H, 8-H), 6.352 (s; 1H, 3-H), 6.254 (br. s; 1H, 1-H), 3.748 (s; 3H, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.729 (s; 3H, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.657 (s; 3H, 7-OCH<sub>3</sub>), 2.84–2.71 (m, 3 überlagerte AB-Systeme; 6H, 9-,10-,11-H), 2.330 (s; 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 2.285 (s; 3H, 15-CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 158.62, 158.36, 157.61, 147.10, 146.35, 144.75, 144.17, 142.80, 137.45, 136.77, 135.29 (quart. C), 129.26, 126.42, 122.71, 114.66, 108.02, 107.49, 102.06 (tert. C), 74.65, 70.28 (quart. C), 55.35, 55.11, 54.76 (prim. C), 40.01, 39.77, 39.32 (sek. C), 19.55, 19.33 (prim.

C). — MS:  $m/z$  (%) = 412 (100,  $M^+$ ), 413 (27), 307 (29), 278 (16), 277 (68), 262 (21), 261 (86).

$C_{28}H_{28}O_3$  (412.5) Ber. C 81.52 H 6.84 Gef. C 81.32 H 6.82

## CAS-Registry-Nummern

1: 106116-51-2 / 2: 106116-53-4 / 3: 106116-52-3 / 4: 106116-54-5 / 5: 106116-55-6 / 6: 14838-97-2 / 7: 106116-59-0 / 11: 106116-48-7 / 12: 113649-27-7 / 13: 113649-29-9 / 14: 113649-28-8 / 15: 113668-36-3 / 16: 113668-37-4 / 17: 39627-60-6 / 18: 39627-61-7 / 19: 106116-42-1 / 20: 90674-26-3 / 21: 113649-25-5 / 22: 113649-26-6 / 23: 7311-34-4

<sup>1)</sup> 3. Mitteilung: D. Kuck, B. Paisdor, H.-F. Grützmaker, *Chem. Ber.* **120** (1987) 589.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, MMPMI, QCPE, Indiana, 1986; MMPMI ist eine Kombination von: N. L. Allinger, MM2, QCPE, Indiana, Programm Nr. 395, N. L. Allinger, MMP1 Pi, QCPE, Indiana, Programm Nr. 318, C. Still, MODEL, Colum-

bia, sowie zusätzlichen Atomen und Konstanten. — <sup>2b)</sup> R. M. Jarret, M. Saunders, STRPI, *Yale Rapid Interactive Structure Input Program*, Yale University 1983, modifiziert für MMPMI von J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, Indiana 1986.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> R. W. Taft in M. S. Newman (Herausgeber), *Steric Effects in Organic Chemistry*, Kap. 13, Wiley & Sons, New York 1956. — <sup>3b)</sup> E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York 1962.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> W. Stempfle, J. Klein, E. G. Hoffmann, DNMR 3H, QCPE, Indiana, Programm Nr. 450; DNMR 3H ist eine erweiterte Version von: D. A. Kleier, G. Binsch, DNMR 3, QCPE, Indiana, Programm Nr. 11. Das Programm wurde von Dr. U. Neuert an den NCR C 3279 angepaßt.

<sup>5)</sup> D. Kuck, H. Bögge, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 8107.

<sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> M. Oki, H. Iwamura, N. Hayakuwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37** (1964) 1865. — <sup>6b)</sup> R. J. Kurland, M. B. Robin, W. B. Wise, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 2426.

<sup>7)</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Kap. 8, Thieme, Stuttgart 1983.

<sup>8)</sup> E. D. Thorsett, F. R. Stermitz, *Synth. Commun.* **2** (1972) 375.

<sup>9)</sup> C. D. Shacklett, H. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2854.

[16/88]